



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

## BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE <b>11 DEC 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0314507</b> DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>11 DEC. 2003</b>		<b>Réserve à l'INPI</b> <b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> <b>ATOFINA</b> <b>Département Propriété Industrielle</b> <b>4-8, cours Michelet - La Défense 10</b> <b>F-92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX</b> <b>A l'attention de Monsieur François OHRESSER</b>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i> <b>AM 1996 - FOH/AC</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°  N°	Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N°  N°	Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) <b>COMPOSITIONS ADHESIVES RETICULABLES A L'HUMIDITE</b>			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		BOSTIK FINDLEY	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	9 2 8 0 0 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone <i>( facultatif )</i>		01 49 00 80 80	N° de télécopie <i>( facultatif )</i> 01 49 00 80 87
Adresse électronique <i>( facultatif )</i>			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES  
DATE  
**11 DEC 2003**  
LIEU  
**75 INPI PARIS 26Bis SP**  
N° D'ENREGISTREMENT  
**NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0314507**

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (si y a lieu)</b>		Réervé à l'INPI
Nom		OHRESSER
Prénom		François
Cabinet ou Société		ATOFINA
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet
	Code postal et ville	19 12 10 19 11 PARIS LA DEFENSE cedex
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 82 21
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87
Adresse électronique (facultatif)		francois.ohresser@atofina.com
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		<b>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</b>
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input checked="" type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		<b>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention ( <i>joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence</i> ) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
François OHRESSER Mandataire Européen 09 décembre 2003		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

## COMPOSITIONS ADHESIVES RETICULABLES A L'HUMIDITE

La présente invention concerne une composition réticulable à l'humidité utilisable comme adhésif, mastics, présentant de grandes facilités  
5 d'utilisation et d'excellentes performances de collage.

### Art antérieur

Les caractéristiques finales du joint de collage de même que les contraintes associées à la technique de collage sont les facteurs majeurs dans le choix  
10 d'une colle.

Les performances finales de la colle sont ajustées aux sollicitations mécaniques envisagées pour les pièces collées. Les caractéristiques d'application d'une colle sont pour leur part essentielles afin de faciliter la mise en œuvre des colles.

15

Parmi les caractéristiques d'application d'une colle, on peut citer :

- Le temps ouvert qui correspond au délai maximum, qui garantit un collage optimum, entre la pose de la colle présentant du tack et la mise en contact des pièces à coller
- Le temps de prise qui correspond à l'intervalle entre la mise en contact des deux pièces à coller et le développement d'une force de cohésion suffisante pour l'application visée
- Le tack qui correspond à la force initiale d'adhésion à la dépose de la colle et la mise en contact des deux pièces.

25

Pour un grand nombre d'utilisations, un temps ouvert long, est particulièrement avantageux, par exemple pour des applications manuelles, des collages de grandes pièces ou des pièces compliquées, car il facilite le positionnement des pièces et éventuellement leur repositionnement tout en  
30 garantissant également l'optimum des performances adhésives. De manière

analogue, un tack suffisamment élevé peut souvent éviter le recours à des moyens de serrage auxiliaires.

Une autre caractéristique des colles qui devient de plus en plus importante  
5 est l'aspect environnemental. Par exemple, pour les colles dites de contact,  
on a d'abord utilisé des colles solvantées de composition élastomérique,  
telles que par exemple les colles néoprène. Les réglementations nationales,  
européennes et internationales imposent aujourd'hui une réduction des  
10 émissions de solvant. De ce fait, la présence de solvants organiques est  
aujourd'hui un inconvénient majeur. Pour éviter cet inconvénient, il a été  
proposé des adhésifs thermofusibles dits « hot melt » qui sont efficaces,  
mais impliquent un chauffage préalable, ce qui présente un désavantage  
majeur pour leur application. D'autres essais ont été orientés vers les  
15 adhésifs en émulsion aqueuse, mais leurs caractéristiques d'utilisation sont  
médiocres, en particulier l'adhésion est faible, le temps de prise long et, en  
outre, ils ne sont applicables qu'aux substrats absorbant l'eau.

Des travaux ont alors été conduits pour proposer des colles réactives,  
sans solvant ni eau à éliminer, réticulant à l'humidité à la température  
20 ambiante. Parmi les fonctions réactives utilisées, on a d'abord utilisé les  
colles à fonctionnalités terminales isocyanates (ou dérivées), mais ces  
colles contiennent des fractions de monomères plus ou moins nocifs qui en  
outre peuvent se transformer en amines aromatiques sous l'action de  
l'humidité. Ces dernières peuvent présenter un caractère toxique dans  
25 certains cas.

On a alors ensuite utilisé des polymères à terminaisons réactives silanes  
dans de nombreuses formulations pour adhésifs ou mastics. Par exemple,  
la société japonaise Kanegafuchi (souvent dénommée KANEKA) a déposé  
30 de nombreux brevets décrivant des polymères de type polyether ou  
polyester à terminaisons silanes par exemple FR 2 430 439 déposé le

6/7/1979 et EP 0264 072 déposé le 06/10/1987. Des formulations à base de polymères polyuréthane à terminaisons silanes ont également été proposées notamment dans le brevet US 5,298,572 de la société Olin ou le brevet EP 0 549 627 de la société Henkel. Cependant, les formulations 5 ainsi décrites ne répondent pas correctement aux critères d'utilisation définis ci-dessus.

Plus récemment, le brevet Sunster EP 0732 348 déposé le 14/03/1996 a décrit une amélioration des caractéristiques des colles réticulables par 10 l'humidité à température ambiante par l'addition au polymère réactif à terminaisons silanes de particules d'une poudre amorphe de faible granulométrie, poudre pouvant être constituée de polymères de type acrylate. Ces poudres, insolubles, sont dispersées au sein du polymère réactif. Cependant, le tack initial de ce type de compositions adhésives est 15 faible et il est nécessaire de laisser les supports enduits de colles en l'absence de tout contact pendant un temps long. Le brevet EP1057866 de la société Kanegafuchi décrit une composition de polymères silanisés pour des adhésifs de contact présentant un temps ouvert long, mais il faut également maintenir un certain temps les supports encollés sans contact 20 afin qu'apparaisse un tack suffisant pour le maintien des supports.

#### Problème

Il reste donc encore des améliorations à apporter aux formulations de colles réticulables à l'humidité à température ambiante pour résoudre le 25 problème de conférer aux compositions adhésives à la fois des forces finales d'adhésion de niveau au moins équivalentes à celles des colles de l'art antérieur et des propriétés d'utilisation améliorées.

La demanderesse a trouvé après de nombreuses recherches qu'on pouvait 30 obtenir des formulations d'adhésifs réticulables à l'humidité à température

ambiante avec des polymères à terminaison silanes dont les propriétés d'application sont améliorées par rapport à l'art antérieur.

Les formulations de l'invention permettent d'atteindre des forces finales d'adhésion et des temps de prise d'excellent niveau tout en présentant les propriétés d'application améliorées suivantes : un tack initial important facilitant le maintien immédiat des deux supports et des temps ouverts sensiblement supérieurs à ceux observés dans l'art antérieur.

10 La présente invention a pour objet une composition adhésive obtenue par mélange de :

- 100 parties en poids d'au moins un polymère organique (A) comportant des fonctions terminales silanes réactives réticulables à l'humidité,
- 15 - 1 à 70 parties en poids d'au moins un polymère organique (B) miscible à température ambiante avec le polymère (A), exempt à la fois fonctions silanes réactives et de fonctions susceptibles de réagir avec les fonctions silanes.

20 Le polymère organique A comportant des fonctions terminales silanes réactives réticulables à l'humidité sera généralement choisi parmi les chaînes polymériques suivantes :

- les homopolymères et copolymères obtenus à partir d'au moins un monomère de type alkyl (métha)acrylate comportant un radical alkyl ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 15 et de préférence entre 1 et 10 et les copolymères obtenus avec d'autres monomères, comme les dérivés styréniques, les éthers vinyliques, les acides (métha)cryliques ou d'autres dérivés polyinsaturés, ces autres monomères pouvant être utilisés jusqu'à des teneurs de 50% par rapport à l'ensemble des monomères, tels que ceux décrits dans le brevet Kanegafuchi US 4,593,068. La masse moléculaire

moyenne du polymère est par exemple comprise entre 5000 et 100.000,

- les polyoxyalkylènes (ou polyéthers) de masses moléculaires comprises entre 500 et 30.000 et de préférence entre 3.000 et 5.000, et notamment les polyoxyéthylènes et polyoxypropylènes,
- les polyuréthanes obtenus par condensation d'un polyol de type polyether et/ou de type polyester, et/ou autres polymères avec des polyisocyanates. Les masses moléculaires sont généralement comprises entre 1.000 et 30.000.

10

Par polymères à fonctions terminales silanes réactives réticulables à l'humidité on entend des polymères comportant au moins un groupe silicié hydrolysable, le groupe silicié hydrolysable étant de préférence un groupe silyle de formule  $-\text{Si}(\text{R}_a)\text{X}_{3-a}$  où a est un entier de 0 à 2, R est un radical monovalent d'hydrocarbure et X est un radical hydrolysable. Des exemples du radical hydrolysable sont le radical hydrure, le radical hydroxy, le radical acyloxy, le radical cétoxime, le radical aminoxy, le radical amide, le radical acide amine, etc., le radical alcoxy étant spécialement préféré.

20 Le polymère organique B est miscible à température ambiante dans le polymère A. Par miscible à température ambiante on entend soit une solubilité de B dans A à 20 °C immédiate, soit une solubilité obtenue après chauffage et refroidissement du mélange, obtenue par mélange de B dans A, ledit mélange étant chauffé à une température adaptée généralement

25 comprise entre la température ambiante et une température de l'ordre de 90 °C. On choisira de préférence, lors de l'utilisation de polymères B de type cristallin, une température de mélange supérieure de 10 à 20° C à la température de fusion du polymère B.

30 La miscibilité du polymère B dans le polymère A peut être totale ou partielle. Par partielle, on entend qu'il peut exister une teneur maximale de

B dans A, teneur pouvant varier suivant la nature chimique et la masse molaire de B en liaison avec la nature chimique de A et sa propre masse molaire. L'homme de l'art peut très simplement définir cette limite par des essais de mélange de polymère A avec différents ajouts de polymère B et 5 par suivi de la stabilité des mélanges, par exemple, au moyen du test décrit dans la présente demande.

Le polymère B peut être amorphe ou cristallin. Il sera de préférence au moins partiellement cristallin. Par partiellement cristallin on entend un 10 polymère dont l'enthalpie de fusion, mesurée par Differential Scanning Calorimetry (DSC), entre - 40 et + 100° C, est comprise entre 10 et 150 milliJoules/mg. La cristallinité du polymère B peut aussi être observée au microscope polarisant.

15 Le polymère B aura généralement une masse moléculaire moyenne comprise entre 500 et 1.000.000, de préférence entre 2.000 et 100.000, et de manière plus préférée entre 2.500 et 50.000.

La quantité préférée en polymère B est comprise entre 3 et 50 parties 20 (pour 100 parties de A).

A titre optionnel, la composition comprendra une charge minérale telle que celles généralement utilisées dans les adhésifs réactifs sans solvant et réticulant à l'humidité. Cette charge sera constituée de particules. A titre 25 d'exemple de telles charges on peut citer la silice pyrogénée, l'oxyde de titane ou les carbonates modifiés

La quantité de charge ajoutée sera principalement fonction de l'application finale. Par exemple pour un adhésif classique, elle sera comprise entre 0 et 30 10 parties en poids. Pour un adhésif de type mastic, elle pourra être comprise 50 et 200 parties en poids.

En outre, on peut ajouter à la composition de l'invention les additifs utilisés de manière habituelle dans ce type de compositions adhésives tels que les catalyseurs de réticulation, les agents plastifiants, les promoteurs 5 d'adhérence ou les stabilisants etc...

La quantité d'additifs, hors charges minérales, ajoutés sera généralement de quelques parties en poids, par exemple 1 à 5 parties pour chaque additif.

10

A titre d'exemple non limitatif de polymères A on peut citer :

- les copolymères (métha)acryliques tels que ceux décrits dans les brevets de la société Kanegafuchi US 4,171,914, US 4,910,255, US 6,441,101, US 6,420,492, EP 1 153 942 et le brevet EP 15 0199445 de la société Bostik,
- les poly-ethers tels que ceux décrits dans les demandes de brevet ou brevets de la société Kanegafuchi U.S. Patents 3,971,751, 3,979,384 , 4,323,488, EP 1038901; JP 2002.56458, US 4,618,656,
- 20 - les polyurethanes tels que ceux décrits dans les demandes de brevet ou brevets EP 1178069 de la société Mapei, US 5,298,572 de la société Olin, EP 0714925 de la société Dow Corning, EP 0770633 de la société Morton Inc, EP 0601021 de la société BASF et WO9533784 de la société Allied Signal

25

A titre d'exemple non limitatif, de tels polymères B qui répondent au test de miscibilité de l'invention, sont : les polyesters comme par exemple ceux à base de caprolactonediols, les polyethers, les polyurethanes à base 30 polyethers ou polyesters ou autres chaînes carbonées, les polyacrylates, les polyéthylènediimine, les résines époxy.

A titre d'exemple de charges minérales, on peut citer la silice pyrogénée, l'oxyde de titane, les carbonates modifiés hydrophobes.

5 Les caractéristiques et performances des compositions adhésives sont évaluées en mettant en œuvre une série de tests.

Les performances finales d'adhésion sont déterminées par des tests de Cisaillement et de Pelage sur différents supports.

10

Les caractéristiques d'application sont déterminées par des tests mesurant le tack à savoir un « Effet Ventouse » et le Fluage ainsi que le temps ouvert.

15 Ces tests sont décrits ci-dessous :

- Le Test de cisaillement est conduit selon la norme NF EN 1465 (T 76-107) (février 1995). La force de rupture est exprimée en daN/cm<sup>2</sup>.
- Le Test de pelage est conduit selon la norme NF EN 28510-2 (septembre 1993). La force de rupture est exprimée en daN/cm<sup>2</sup>.

20

#### Test de l'Effet Ventouse

On utilise :

- a) des petits carreaux plats en faïence de dimensions suivantes en cm 10,5x10,5x0,7, comportant une attache métal collée sur la face poreuse du carreau, l'ensemble ayant un poids de 350 g .

- b) des grands carreaux plats en faïence de dimensions en cm 20x15x0,5.

On dépose sur la face lisse du petit carreau un cordon de colle de diamètre 0,5 cm à 3 cm du bord et un second à 7 cm du même bord.

25

Les deux carreaux sont mis en contact faces lisses l'une contre l'autre.

On applique pendant 30 secondes un poids de 500 g à chaque coin du

petit carreau. L'ensemble est ensuite disposé sur deux plots laissant libre le petit carreau face au sol. Toutes les deux minutes on ajoute alors un poids de 200 g à l'attache du petit carreau. L'effet ventouse est coté de 1 à 10 en fonction des poids ayant entraîné la chute.

5

#### Test de fluage

On détermine le glissement de la colle sur une paroi, lissé en verre, disposée soit verticalement soit sous un angle prédéterminé. On utilise pour cela une grande plaque de verre (40x40 cm) et de petites plaques de verre de 10 g (7,5x7,5x0,1 cm). On recouvre la petite plaque d'un mince film (<0,5 mm) de colle, puis on colle la petite sur la grande disposée à l'horizontale puis on applique un poids de 500 g pendant 30 secondes. Ensuite on positionne la grande plaque sous un angle prédéterminé, par exemple 50°, et on contrôle le fluage et le cas échéant son ampleur ce qui permet de coter de 1 à 10 la performance de la colle.

#### Mesure du temps ouvert

On applique sur 6 plaquettes de verre la colle à l'aide d'une spatule (dépôt environ 100 g/m<sup>2</sup>). Les plaques encollées sont alors affichées/appliquées sur un support verre par intervalle de 5 minutes. L'adhérence des plaquettes sur le support verre est évaluée manuellement 24 heures après séchage. Le temps ouvert est la limite de temps au-delà de laquelle il n'y a plus développement d'adhérence

25	note 10	temps ouvert	> à 30 minutes
	note 5	temps ouvert	de 15 minutes
	note 1	temps ouvert	de l'ordre de 5 minutes

#### Test de miscibilité des mélanges

30 Mettre 100 g de chaque mélange effectué dans un bocal en verre fermé de 150 ml. Laisser reposer 24 heures et noter l'aspect à température de

20 °C. Mettre au réfrigérateur pendant une semaine à 5 °C. Laisser le bocal pendant 24 heures à 20 °C et noter l'aspect. On juge la miscibilité des mélanges par l'apparition de deux phases liquide/ liquide ou liquide/solide caractérisée par une décantation ou une démixtion.

5

#### Test de stabilité des mélanges

Mettre 100 g de chaque formule à tester dans un bocal en verre fermé de 150 ml. Mettre à l'étuve 90 °C pendant un mois. Sortir les bocaux et les stabiliser 24 heures à 20 °C. La stabilité du mélange est notée 1 en cas de 10 séparation de phase, 5 en cas de légère séparation de phase après un mois et 10 en cas de stabilité après un mois.

Les exemples suivants qui illustrent l'invention sont donnés à titre non limitatif.

15

#### EXEMPLES

Dix sept formulations adhésives ont été préparées par mélange dans un mélangeur planétaire à partir de divers composants qui peuvent être classés en trois catégories : polymères réactifs comportant des fonctions 20 réticulables à l'humidité ( polymères A), polymères non réactifs (polymères B) et additifs.

Ces préparations ont été réalisées dans les conditions suivantes : mélange du polymère réactif avec le polymère non réactif et la charge minérale dans un mélangeur de type planétaire Ce mélange est ensuite 25 chauffé à 95 °C et conservé sous vide, à 10 mm de Hg, pendant 2 heures. Après refroidissement à 20 °C, sont ajoutés un composé de type methoxysiloxane (promoteur d'adhérence ) et un catalyseur.

Pour la première catégorie – les polymères réactifs - ont été utilisés les 30 polymères suivants :

- un mélange de polyéthers silanisés et de polyacrylates silanisés : MAX 602 produit de la Société Kaneka ,
- un polyéthers silanisé : SAX 350, SAX 720 produit de la Société Kaneka,
- 5 - polyuréthane silanisé : ST 55 produit de la société HANSE Chemie ,
- polyuréthane silanisé BOSTIK FINDLEY : polyuréthane sur base d'un polyether de Mw 4.000 ; silanisé .

Pour la deuxième catégorie - polymères non réactifs - ont été utilisés les  
10 polymères suivants :

- polyester polycaprolactone : CAPA 6400 de la société SOLVAY , cristallin de masse moléculaire Mn : 37.000,
- polyester cristallin : DYNACOLL 7381 de la société Degussa ; Mw 3.500 ,
- 15 - polyuréthane à base polycarbonate : IROSTIC 7547, de la société SORAC, Mw non donnée par le fournisseur
- polyéthylènediimine amorphe : LUPASOL P, de la société BASF ; Mw 750. 000,
- résine époxy cristalline : EPIkOTE 1001, de la société Shell ; Mw 20 700-1100,

Pour la troisième catégorie :

- un diluant réactif : RD 359 de la société KANEKA, mélange de polyéthers silanisés et de polyéthers modifiés,
- 25 - une charge minérale de type silice : Aerosil 200,
- un gamma 2 aminoethyl aminopropyl trimethoxysilane : Dynasilane 1146 de la société Degussa,
- un catalyseur : dibutyl bis (pentane 2'dionato-O,O)Sn : U220 Neostann de la société Nitto Kasei co ltd.

La composition précise de chacune de ces formulations est donnée dans le tableau 1 où les quantités sont exprimées en parties poids.

Les caractéristiques de miscibilité et de stabilité de la solution appréciée à 5 la fois en termes d'homogénéité et de couleur, de ces formulations sont données dans le tableau 2 qui comporte également les performances de ces formulations en matière d'utilisation à savoir le tack initial : Effet Ventouse et Fluage, le Temps Ouvert et l'aspect final du film d'adhésif.

10 Le tableau 3 donne les performances des formulations en matière de force d'adhésion finale appréciée par les tests de cisaillement et de pelage.

Les formulations 1, 2, 3 et 4 correspondent à des exemples comparatifs sortant du cadre de l'invention du fait de l'utilisation d'un plastifiant 15 (formulation 1) au lieu des polymères non réactifs de l'invention, en présence d'un diluant réactif mais en l'absence de tout polymère non réactif (formulations 2,3 et 4).

20 La formulation 8, qui ne permet d'atteindre la miscibilité est un exemple des limites qu'il importe de respecter au niveau de la miscibilité des deux polymères A et B.

Les meilleures formulations c'est-à-dire celles qui présentent des performances en matière d'adhésion finale au moins équivalentes à celles 25 des adhésifs de l'art antérieur et en outre une meilleure facilité d'application sont les formulations 5, 6,10 et 16. Les formulations préférées sont cependant celles qui sont incolores et transparentes.

Tableau 1

		FORMULATIONS																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<b>COMPOSANTS</b>																		
<b>Polymeres réactifs</b>																		
polyether silanisé		100	100															
polyether/polyacryl silanisé		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
PUR silanisé																100	100	
PUR silanisé Bostik Findley																100	100	
<b>Polymeres non réactifs</b>																		
polyester polycaprolactone MM>37000									10							1	50	10
polyester MM >3500									10									
PU base polycarbonate MM>750000																		
polyéthylèneimine amorphe MM > 10000																		
résine cristalline époxy 700-1100																		
<b>Additifs</b>																0	10	12
charge minérale titane																		
charge minérale silice		10	5	10	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	7	7	5
Plastifiant		20																
diluant réactif		5				5	5	3	5	5	5	20	10	3	3	5	6	5
Dynasilane 1146		4	4	2,8	2,8	4	3,8	3,8	3	4	4	3	3	3,5	3,5	4	4	5
dibutylbis (pentane 2' dionato-0,0) tin		1,5	1,4	1,6	1,6	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,75	0,2	1,5	1,5	1,5	1,5

## PERFORMANCE D'APPLICATION

FORMULATIONS		1	2	3	4	5	6	7	8	9
PERFORMANCES		Très facile Homogène 10	Très facile Homogène 10	Facile Homogène 10	Facile Homogène 10	Très facile Homogène 10	Facile Homogène 10	Facile fluide Homogène 5	Dissolution impossible 2 phases	Facile Début sép. de phase 10
MISE EN SOLUTION		jaunâtre translucide	jaunâtre translucide	jaunâtre translucide	jaunâtre translucide	jaunâtre translucide	jaunâtre translucide	jaunâtre translucide	jaunâtre opaque	jaunâtre opaque
STABILITE SOLUTION (après un mois)										
NOTE STABILITE SOLUTION										
COULEUR EN POT (après un mois)										
ASPECT DU FILM										
EFFECT VENTOUSE note de 1 à 10	4	5	3	3	3	9	8	6	6	6
TEST FLUAGE note de 1 à 10	4	5	4	4	4	10	8	7	7	7
TEMPS OUVERT note de 1 à 10	7	6	5	5	5	9	8	7	7	8

FORMULATIONS		10	11	12	13	14	15	16	17
PERFORMANCES		Facile Sep. de phase*	Facile Homogène 10	Facile Homogène 10	bon bon	bon bon	Facile Homogène 10	Très facile Sep. de phase 5	Dissolution impossible 2 phases
MISE EN SOLUTION		blanc	jaune opaque	blanc translucide	jaune clair	jaune clair	Homogène 10	Jaunâtre translucide Transparent	Jaunâtre translucide Transparent
STABILITE SOLUTION (après un mois)									
NOTE STABILITE SOLUTION									
COULEUR EN POT (après un mois)									
ASPECT DU FILM									
EFFECT VENTOUSE note de 1 à 10	5	8	8	5	5	5	5	9	1
TEST FLUAGE note de 1 à 10	9	9	8	1	5	5	5	9	1
TEMPS OUVERT note de 1 à 10	5	7	8	1	5	6	6	5	1

\* Séparation de phase très faible

Tableau 3  
MESURE DE FORCES D'ADHESION

PERFORMANCES	FORMULATIONS	Cisaillements (daN/cm <sup>2</sup> )							7	9
		1	2	3	5	6	7	8		
<b>matière/matière</b>										
PVC/PVC à 24 heures		2,7	5,4	x	x	18,4	6,6	6,2		
PVC/PVC à 7 jours		6,2	6,6	8,5	27	23	13,9	x		
PMMA/PMMA à 2 heures	x	x	x	6	x	x	x	x		
PMMA/PMMA à 24 heures	1	3,2	x	x	9,1	9	x	x		
PMMA/PMMA à 7 jours	1,5	3,9	5	10,2	15,5	7,8	7,4	x		
<b>Pelage (daN/cm<sup>2</sup>)</b>										
PVC souple		5,6	8,8							
PVC souple		8,1	4,3							

  

PERFORMANCES	FORMULATIONS	Cisaillements (daN/cm <sup>2</sup> )							16	17
		10	11	12	13	14	15	16		
<b>matière/matière</b>										
PVC/PVC à 24 heures	x	x	x	16,6	7,7	4,7	9,4	7,1		
PVC/PVC à 7 jours	5,5	14,2	19,1	21	19,6	16,5	5,2	11,7		
PMMA/PMMA à 2 heures	x	x	x	8,5	x	x	4,8	4,5		
PMMA/PMMA à 24 heures	6,6	x	x	x	7,9	7,2	4,8	6,9		
PMMA/PMMA à 7 jours	8,9	13,7	16	10,5	5,2	5,6	x	x		
<b>Pelage (daN/cm<sup>2</sup>)</b>										
PVC souple		1,6	5,6	8,8	x	x	x	x		
PVC souple		x	8,1	4,3	x	x	x	x		

## REVENDICATIONS

1) Composition adhésive obtenue par mélange de :

- 100 parties en poids d'au moins un polymère organique (A) comportant des fonctions terminales silanes réactives réticulables à l'humidité,
- 1 à 70 parties en poids d'au moins un polymère organique (B) miscible à température ambiante avec le polymère (A), exempt à la fois de fonctions silanes réactives et de fonctions susceptibles de réagir avec les fonctions silanes.

2) Composition adhésive selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère A à fonctions terminales silanes réactives réticulables à l'humidité, est choisi parmi

- les copolymères obtenus à partir d'au moins un monomère de type alkylacrylate(methacrylate) comportant un radical alkyl ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 15 et de préférence entre 1 et 10 et d'au moins un autre monomère, ayant une masse moléculaire moyenne comprise entre 5.000 et 100.000,
- les polyoxyalkylènes(ou polyéthers) de masses moléculaires moyennes comprises entre 500 et 30.000 et de préférence entre 3.000 et 15.000, et notamment les polyoxyéthylènes et polyoxypropylènes,
- les polyuréthanes obtenus par condensation d'un polyol de type polyether et/ou de type polyester avec des polyisocyanates dont les masses moléculaires moyenne sont comprises entre 1.000 et 30.000.

3) Composition adhésive selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que le polymère B a une masse moléculaire moyenne comprise entre 500 et 1.000.000, de préférence entre 2.000 et 100.000 et de manière

plus préférée entre 2.500 et 50.000.

- 4) Composition adhésive selon l'une des revendications 2 et 3 caractérisée en ce que le polymère B est au moins partiellement cristallin, c'est-à-dire  
5 dont l'enthalpie de fusion, mesurée par Differential Scanning Calorimetry (DSC) entre - 40 et + 100° C, est comprise entre 10 et 150 milliJoules/mg .
- 5) Composition adhésive selon la revendication 3 caractérisée en ce que le  
10 polymère B est choisi parmi les polyesters à base de caprolactonediols, les polyethers, les polyuréthanes à base polyéthers ou polyesters, les polyacrylates, les polyéthylènediimines et les résines époxy.
- 6) Composition adhésive selon la revendication 1 caractérisée en ce que la  
15 teneur en polymère B est comprise entre 3 à 50 parties en poids.
- 7) Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comporte en outre de 1 à 200 parties d'une charge minérale.
- 20 8) Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce qu'elle comporte des additifs tels que les catalyseurs de réticulation, les agents plastifiants, les promoteurs d'adhérence ou les stabilisants.

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1...

**INV**

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 @W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	AM 1996 - FOH/AC
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  COMPOSITIONS ADHESIVES RETICULABLES A L'HUMIDITE	

### LE(S) DEMANDEUR(S) :

BOSTIK FINDLEY  
4-8, Cours Michelet  
92800 PUTEAUX  
FRANCE

### DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<b>1</b> Nom	LUCET	
Prénoms	Virginie	
Adresse	Rue	34, rue grande
	Code postal et ville	17 711410 MONCOURT FROMONVILLE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b> Nom	CARRARD	
Prénoms	Jacqueline	
Adresse	Rue	13, rue Ambroise Paré
	Code postal et ville	17 711710 BRIE COMTE ROBERT
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b> Nom	MAYER	
Prénoms	André	
Adresse	Rue	4, rue des Dimes
	Code postal et ville	17 715190 BOIS LE ROI
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)  
DU (DES) DEMANDEUR(S)  
OU DU MANDATAIRE  
(Nom et qualité du signataire)**

François OHRESSER  
Mandataire Européen  
09 décembre 2003



# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/FR04/003097

International filing date: 02 December 2004 (02.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0314507  
Filing date: 11 December 2003 (11.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 25 February 2005 (25.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**